

1/9/1.

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011216723

WPI Acc No: 97-194648/199718

XRAM Acc No: C97-062209

XRPX Acc No: N97-160832

Sealable laminating film for use in packaging applications - contg.
ethylene α -olefin copolymer obtd. by polymerisation with metallocene
catalysts

Patent Assignee: WOLFF WALSRÖDE AG (WOLF)

Inventor: KASCHEL G; TAMKE H

Number of Countries: 012 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Main IPC | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|-------------|----------|
| EP 764679 | A1 | 19970326 | EP 96114581 | A | 19960912 | C08J-005/18 | 199718 B |
| DE 19535503 | A1 | 19970327 | DE 1035503 | A | 19950925 | C08L-023/08 | 199718 |

Priority Applications (No Type Date): DE 1035503 A 19950925

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; JP 8053554; WO 9303093; WO 9513321

Patent Details:

| Patent | Kind | Lan | Pg | Filing | Notes | Application | Patent |
|-----------|------|-----|----|--------|-------|-------------|--------|
| EP 764679 | A1 | G | 11 | | | | |

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL

DE 19535503 A1 10

Abstract (Basic): EP 764679 A

Sealable laminating film is claimed. The film contains a copolymer (MPE) of ethylene and alpha -olefin which is obtd. by polymerisation with metallocene catalysts and has a crystallite m.pt. of below 110 (pref. below 105) deg. C, a melt flow index (MFI) of 0.5-10 g/10 mins. and a mol. wt. distribution (Mw/Mn) of less than 3, pref. less than 2.5.

USE - The film is used for packing medical devices or other products that require a water vapour barrier, or protection from microbial contamination (claimed), including dry, moist or frozen prods. such as snacks, pastry prods., meat, cheese and ready-to-serve meals, and pharmaceuticals. The sealing film is applied to paper, aluminium, regenerated cellulose, polypropylene, polyalkylene terephthalate, polyamide, polycarbonate, polyvinyl alcohol, polystyrene, and/or metallised films, where the thermoplastics are opt. oriented (claimed).

ADVANTAGE - The film is transparent and can be sealed at low temps. with very high hot-tack strength and very high seal strength combined with a low yield point.

Dwg.0/0

Title Terms: SEAL; LAMINATE; FILM; PACKAGE; APPLY; CONTAIN; ETHYLENE; ALPHA
; OLEFIN; COPOLYMER; OBTAIN; POLYMERISE; METALLOCENE; CATALYST

Derwent Class: A18; A23; A92; B07; P73

International Patent Class (Main): C08J-005/18; C08L-023/08

International Patent Class (Additional): B32B-027/32; C08F-210/02;

C08J-005/12; C08L-023/04; C08L-023-04

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-G06; A12-P01A; B04-C03B



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 764 679 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.03.1997 Patentblatt 1997/13

(51) Int. Cl.⁶: **C08J 5/18**, B32B 27/32,
C08L 23/04
// C08L23:04

(21) Anmeldenummer: 96114581.0

(22) Anmeldetag: 12.09.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB IT LI NL

• Tamke, Heiko
29699 Bombitz (DE)

(30) Priorität: 25.09.1995 DE 19535503

(74) Vertreter: Braun, Rolf, Dr. et al
Bayer AG
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung
51368 Leverkusen (DE)

(71) Anmelder: WOLFF WALSRODE AG
D-29655 Walsrode (DE)

(72) Erfinder:
• Kaschel, Gregor, Dr.
29664 Walsrode (DE)

(54) Siegelbare Kaschierfolie enthaltend mit Metallocen-Katalysatoren hergestellte Copolymere

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine siegelbare Kaschierfolie, enthaltend ein Copolymer bestehend aus Ethylen und α -Olefin, wobei das Copolymer MPE wie folgt charakterisiert ist:

- polymerisiert mit Metallocen-Katalysatoren,
- Kristallschmelzpunkt kleiner 110°C, vorzugsweise kleiner 105°C,
- Schmelzindex MFR von 0,5 bis 10 g/10min,
- Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n kleiner 3, vorzugsweise kleiner 2,5.

EP 0 764 679 A1

Beschreibung

Zahlreiche Produkte sind in Folien abgepackt. Die Verarbeitung auf den Verpackungsmaschinen erfordert häufig Folien, die siegelbar sind. Der Siegelschicht wird eine große Bedeutung beigemessen, da sie maßgeblich die Verarbeitungsbedingungen auf den Verpackungsmaschinen bestimmt. Hier kommt insbesondere der Festigkeit, dem Siegelbeginn und der Hot-Tack-Eigenschaften der Siegelschicht besondere Bedeutung zu. Normalerweise lassen sich nicht alle an eine Verpackung gestellten Anforderungen durch ein Polymer erfüllen. Daher werden Polymere unterschiedlicher Sorten kombiniert. Wünschenswert ist die Verwendung ähnlicher Polymere, um die stoffliche Wiederverwertung der Folie zu verbessern.

Viele Folien enthalten Siegelschichten auf Basis von Polyethylen oder deren Copolymeren. Die Versiegelung erfolgt in der Regel durch ein oder zwei beheizte Siegelbacken, die die zu versiegelnden Flächen über eine definierte Zeit zusammendrücken. Der Vorteil einer polyethylenischen Siegelschicht liegt unter anderem in der im Vergleich zu anderen Polymeren niedrigen Siegeltemperatur.

Die Beschreibung und Analyse der Vorgänge bei der Versiegelung werden von MEKA/STEHLLING (Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films I; J. Appl. Polymer Sci., Vol. 51 (1994) S. 89-103) beschrieben. Die Siegelkurve wird von ihnen unter anderem beschrieben durch die Siegelanspringtemperatur T_{si} , der Temperatur zu Anfang des Siegelplateaus T_{pi} und der Siegelfestigkeit im Bereich des Siegelplateaus SS_p . In einem weiteren Artikel diskutieren STEHLING/MEKA (Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films II; J. Appl. Polymer Sci., Vol. 51 (1994) S. 105-119) unterschiedliche Polymere als Siegelschichten. Insbesondere gehen sie auf die physikalischen Eigenschaften der Polymere und deren Auswirkung auf das Siegelverhalten ein. So stellen STEHLING/MEKA fest, daß die Streckgrenze (Yield-Point) der erhaltenen Folienmuster mit der Siegelfestigkeit korreliert. Es ist daher zu erwarten, daß Siegelschichten mit hohen Streckgrenzen hohe Siegelfestigkeiten und Siegelschichten mit niedrigen Streckgrenzen niedrige Siegelfestigkeiten ergeben.

Weiterhin stellen STEHLING/MEKA fest, daß bei Polyethylenen durch die Zugabe von Comonomeren die Siegelanspringtemperatur abgesenkt werden kann. Durch die Einführung eines Comonomers wird allerdings die Streckgrenze und somit auch die Siegelfestigkeit SS_p erniedrigt.

Die konventionellen Ethylen-Copolymerisate mit α -Olefinen zeigen nach GNAUCK/FRÜNDT (Einstieg in die Kunststoffchemie, Carl Hanser Verlag München, 3. Aufl. 1991, S. 59f) kaum Langkettenverzweigungen, sie zählen daher zu den linearen Polymeren. Die mechanischen und thermischen Eigenschaften ändern sich annähernd linear zur Dichte bzw. Kristallinität. Eigenschaften und Verwendung dieser Olefin-Copolymerisate entsprechen weitgehend denen der Ethylen-Homopolymerisate.

In jüngster Zeit sind Polyethylen und Copolymere, die aus Ethylen und α -Olefinen bestehen, in Gegenwart von hochstereoregulativen Katalysatoren polymerisiert worden. Solche Katalysatoren sind beispielsweise in der Gruppe der Metallocene zu finden. Metallocen-Katalysatoren sind ein Katalysatorsystem, das aus einem löslichen Metallkomplex mit definierter Struktur, der auf einem Trägermaterial fixiert ist, und dem Aktivator (Alumoxan) besteht. Eine grundlegende Definition dieser Stoffklasse findet sich bei BEYER/WALTER (Lehrbuch der organischen Chemie; Hirzel Verlag Stuttgart 1991, 22. Aufl., S. 650ff). Einen Überblick über den Einsatz der Metallocen-Katalysatoren bei der Polymerisation von Polyolefinen gibt MÜHLHAUPT (Nachr. Chem. Tech. Lab 41 (1993) Nr. 12, S. 1341-1351). Unter anderem wird am Beispiel von Polypropylen die Wirkung unterschiedlicher Metallocen-Katalysatoren auf den Polymerisationsprozeß geschildert. Die mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellten Polymere enthalten häufig in den niedermolekularen Fraktionen höhere Konzentrationen der α -Olefine. In einer weiteren Veröffentlichung wird von HUNGENBERG ET AL. (Die angewandte Makromolekulare Chemie 227 (1995), Nr. 3981, S. 159-177) auf die Synthese von Olefinoligomeren und -polymeren, deren Molekulargewichte und Schmelzpunkte eingegangen.

In WO 94/14855 wird eine Folie bestehend aus linerem Polyethylen niedriger Dichte beschrieben. Die Folie besteht aus einem Copolymerisat enthaltend Ethylen und ein α -Olefin mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen. Die Dichte variiert von 0,9 bis 0,929 g/cm³; der Schmelzflußindex von 15 bis 25 g/10min gemessen bei 190°C gemäß ASTM D-1238, Condition F; die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 2,5 bis 3,0 und der Kristallitschmelzpunkt von 95° bis 135°C. Die Trübung des Films liegt zwischen 3 bis 20 gemäß ASTM D-1003. Die Siegeleigenschaften des Films werden nicht erwähnt. Der verwendete Katalysator enthält ein Trägermaterial, Aluminiumoxan und mindestens ein Metallocen.

EP 0572034 beschreibt ein ethylenisches Copolymer und ethylenische Copolymerzusammensetzung. Der Schmelzindex MFR liegt zwischen 0,1 bis 30 g/10min, die Dichte zwischen 0,88 bis 0,94 g/cm³. Der für die Herstellung der Polymere verwendete Katalysator enthält Metallocene. Erwähnt werden die Siegeltemperaturen der Flachfolienmuster. Unerwähnt bleiben Siegelnahtfestigkeiten und Hot-Tack Messungen.

In WO 94/26816 wird ein Copolymer bestehend aus Ethylen und einem C₄ bis C₁₂ Comonomer mit enger Molekulargewichtsverteilung beschrieben, sowie dessen Herstellung und Gebrauch, insbesondere als Stretch-Folie. Der für die Herstellung der Polymere verwendete Katalysator enthält Metallocene. Unerwähnt bleiben Siegeleigenschaften und Hot-Tack Messungen.

EP 0598626 beschreibt ein Ethylen/ α -Olefin-Copolymerisat. Der für die Herstellung der Polymere verwendete Katalysator enthält mindestens zwei spezifische Metallocene. Die Polymerzusammensetzung zeichnet sich durch ihre

gute Thermoformbarkeit, hohe Transparenz und Haftung zu polaren Materialien aus. Unerwähnt bleiben Siegeleigenschaften und Hot-Tack Messungen.

Ausgewählte Ethylenopolymere und Ionomere werden von J.R. DE GARAVILLE (TAPPI Proceedings: 1993 Polymers, Lamination & Coating Conference, S. 525-538) verglichen mit einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer und einigen linearen Polyethylenen unterschiedlicher Dichte. Ebenfalls in der Prüfung ist ein mit Metallocen-Katalysatoren produziertes Copolymer bestehend aus Ethylen und α -Olefin mit 4 Kohlenstoffatomen. Die Ergebnisse der Studie von DE GARAVILLE belegen, daß Ionomere und säuremodifizierten Ethylenopolymere für die flexible Verpackung in den Aspekten Siegeleigenschaften und Hot-Tack-Performance die bestgeeigneten Polymere sind. Das mit Metallocen-Katalysatoren produzierte Ethylencopolymer unterscheidet sich von den konventionellen linearen Polyethylenen durch einen breiteren Siegelbereich, gekoppelt mit niedrigeren Siegeleigenschaften.

Wünschenswert ist allerdings eine siegelbare Folie auf Basis von Polyethylen, die mit Polyethylen verträglich ist. Dies ist bei Ionomeren nicht in allen Fällen gegeben. Es stellt sich daher die Aufgabe, eine siegelbare Folie bereitzustellen, die folgenden Anforderungen entspricht:

1. Folie bestehend aus Polyethylen oder deren Copolymeren:
Gewünscht wird eine polyolefinische Folie, da Polyolefine weit verbreitete Standardkunststoffe sind. Die verwendeten Copolymere sollen ebenfalls zum überwiegenden Teil aus Olefinen bestehen und mit Polyethylen verträglich sein. Somit wird dem Gedanken der stofflichen Vereinheitlichung entsprochen.
2. niedrige Siegeltemperatur:
In der Regel werden niedrige Siegeltemperaturen zur schonenden Behandlung der Packstoffe und Füllgüter gewünscht. Die Beurteilung entsprechend dieses Anforderungsprofils kann durch die Siegelanspringtemperatur T_{sj} erfolgen.
3. hohe Siegeleigenschaften:
Die Siegelschicht soll nicht nur bei niedrigen Temperaturen siegeln, sie soll auch hohe Siegeleigenschaften aufweisen. Ein Maß für die Siegeleigenschaften ist die Höhe des Siegelplateaus SS_p , je höher das Plateau, umso höher kann die Siegelnaht mechanisch belastet werden.
4. hohe Siegeleigenschaften unmittelbar nach der Versiegelung:
Bei einer Vielzahl von Verpackungslösungen wird eine hohe Siegeleigenschaften bei der noch warmen Siegelnaht gefordert. Die Prüfung des Hot-Tack ist ein geeignetes Beurteilungskriterium.
5. optische Anforderung:
Die Verpackung darf die Präsentation des Inhaltes nicht nachteilig beeinflussen. In der Regel wird eine transparente Folie gefordert. Der Inhalt muß durch die Folie möglichst naturgetreu zu sehen sein. Hierzu ist ein geeignetes Beurteilungskriterium die Absorption des sichtbaren Lichtes (Trübung).

Im Rahmen der Erfindung gelten folgende Definitionen:

Alle genannten Polymere sind kommerziell erhältliche Handelsprodukte. Bei Mischungen werden, wenn nicht anders angegeben, die Konzentrationen der einzelnen Polymere in Gew.-% ausgedrückt. Die angegebenen Dichten sind entsprechend ISO 1183 bei 23°C bestimmt. Die Schmelzflußindex MFR wird entsprechend ISO 1133 bei einer Temperatur von 190°C und einem Auflegengewicht von 2,16 kg gemessen, wenn nicht anders vermerkt. Die Polymere werden entsprechend der vereinbarten Konvention abgekürzt. Unterschiedliche Polymere gleicher Klasse werden durch einen Bindestrich und eine Zahl ausgewiesen (Beispiel: LLDPE-2).

Als "Siegelschicht" wird die außenliegende Schicht der Folie mit dem niedrigsten Schmelzpunkt bezeichnet. Enthalten die Außenschichten Polymermischungen, so wird als Siegelschicht die Folienaußenseite bezeichnet, die die niedrigst schmelzende Komponente enthält. Bei der Angabe von Folienaufbauten wird die Siegelschicht rechts geschrieben, wenn nicht anders angegeben.

Als "LDPE" wird Polyethylen niedriger Dichte bezeichnet, das im Dichtebereich von 0,86 bis 0,93 g/cm³ liegt. Die LDPE-Moleküle zeichnen sich durch einen hohen Verzweigungsgrad aus.

Als "LLDPE" werden die linearen Polyethylene niedriger Dichte bezeichnet, die neben Ethylen als Comonomere ein oder mehrere α -Olefine mit mehr als 3 C-Atomen enthalten. Als α -Olefine seien hier stellvertretend genannt Buten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1 und Octen-1. Aus der Polymerisation der genannten Stoffe ergibt sich die für LLDPE typische molekulare Struktur, die durch eine lineare Hauptkette mit daranhängenden Seitenketten gekennzeichnet ist. Die Dichte variiert zwischen 0,86 bis 0,935 g/cm³. Der Schmelzflußindex MFR liegt üblicherweise zwischen 0,3 bis 8 g/10min. In einigen Veröffentlichungen werden die linearen Ethylen/ α -Olefin-Copolymerisate entsprechend ihrer Dichte unterteilt in VLDPE oder ULDPE. Da aber nach GNAUCK/FRÜNDT (Einstieg in die Kunststoffchemie, Hanser Verlag 1991, S. 58) Eigenschaften, Verarbeitung und Verwendung dieser Copolymerisate weitgehend den Ethylen-Homopoly-

merisaten entspricht, wird hier auf eine genauere Unterscheidung verzichtet.

Mit "MPE" wird hier ein Ethylen-Copolymerisat bezeichnet, das mittels Metallocen-Katalysatoren polymerisiert wurde. Als Comonomer wird vorzugsweise ein α -Olefin mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen eingesetzt. Die mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellten Polymere enthalten häufig in den niedermolekularen Fraktionen höhere Konzentrationen der α -Olefine. Als Folge der sehr einheitlichen katalytisch wirksamen Metallocen-Zentren findet man enge Molekulargewichtsverteilungen und bei Fraktionierungen sehr einheitlichen Einbau der α -Olefine sowohl in den hoch- als auch in den niedermolekularen Fraktionen. Die Dichte liegt vorzugsweise unter $0,92 \text{ g/cm}^3$. Die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n ist kleiner 3, vorzugsweise kleiner 2,5.

Mit "EAA" werden Copolymerisate bestehend aus Ethylen und Acrylsäure und mit "EMAA" Copolymerisate bestehend aus Ethylen und Methacrylsäure bezeichnet. Der Ethylengehalt liegt vorzugsweise zwischen 60 und 99 Mol-%.

Mit "EVA" wird ein Copolymerisat bestehend aus Ethylen und Vinylacetat bezeichnet. Der Ethylengehalt liegt vorzugsweise zwischen 60 und 99 Mol-%.

Als "Zwischenschicht", "Verbindungsschicht" oder "mittlere Schicht" wird die Schicht oder die Schichten aufgefaßt, die zwischen den Folienaußenseiten liegt oder liegen. Die Schichten einer Folie werden durch einen "/"-Strich getrennt. Polymermischungen werden durch ein "+" gekennzeichnet, wobei die beteiligten Polymere durch runde Klammern zusammengefaßt sind. Die mengenmäßig überwiegende Komponente ist zuerst genannt.

Es folgt ein Beispiel für die vereinbarte Schreibweise von Folienaufbauten. Der dreischichtige Aufbau LDPE/LLDPE/(MPE+LLDPE) hat als Außenschichten LDPE und die Mischung (MPE+LLDPE) und als Zwischenschicht LLDPE. Die Siegelschicht ist die Mischung (MPE+LLDPE), wobei die Komponente MPE gegenüber der Komponente LLDPE überwiegt.

Erfindungsgemäß gelang die Bewältigung der gestellten Aufgabe durch eine siegelbare Kaschierfolie enthaltend ein Copolymerisat bestehend aus Ethylen und α -Olefin dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat MPE wie folgt charakterisiert ist:

- polymerisiert mit Metallocen-Katalysatoren,
- Kristallitschmelzpunkt kleiner 110°C , vorzugsweise kleiner 105°C ,
- Schmelzindex MFR von 0,5 bis 10 g/10min,
- Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n kleiner 3, vorzugsweise kleiner 2,5.

Das in der Siegelschicht enthaltene lineare Ethylencopolymerisat niedriger Dichte MPE besteht aus Ethylen und einem oder mehreren α -Olefinen mit mehr als 3 C-Atomen. Als Beispiele für die α -Olefine seien hier genannt Buten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1 und Octen-1.

Die erfindungsgemäße Folie kann aus einer oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Sie ist immer dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat MPE in der Siegelseite enthalten ist. Das Copolymerisat MPE kann mit anderen auf Ethylen basierenden Polymerisaten wie z.B. LDPE oder LLDPE gemischt werden. Mit "S" wird die erfindungsgemäße Siegelschicht enthaltend MPE oder eine Mischung aus MPE mit LDPE oder LLDPE gekennzeichnet, wobei der MPE-Anteil überwiegt.

| Nr. | Folienaufbau | | |
|-----|----------------|----------------|----------------|
| | Schicht i=3 | Schicht i=2 | Schicht i=1 |
| 1 | - | LDPE | S |
| 2 | - | LLDPE | S |
| 3 | LLDPE | LDPE | S |
| 4 | LLDPE-2 | LLDPE-1 | S |
| 5 | - | (LDPE+LLDPE) | S |
| 6 | - | (MPE+LLDPE) | S |
| 7 | - | (MPE+LDPE) | S |
| 8 | LDPE | (LLDPE+LDPE) | S |
| 9 | LLDPE | (MPE+LLDPE) | S |
| 10 | LDPE-2 | (MPE+LDPE-1) | S |

Tabelle 1: Auswahl möglicher zwei- oder dreischichtiger Folienaufbauten der erfindungsgemäßen Folie

Die mit i=1 bezeichnete Schicht ist die Siegelschicht. Die aufgeführten Folienaufbauten geben keinen vollständigen Überblick zu allen möglichen Variationen.

Insbesondere bei der Wahl der Polymere wird darauf geachtet, daß die Beziehung

$$F_{pi=1} < F_{pi=2} < \dots < F_{pi} < \dots < F_{pi=n} \text{ (Schichten } i=1 \dots n) \quad (\text{Gleichung 1})$$

genügt, wobei F_{pi} der Kristallitschmelzpunkt des Polymers aus der Schicht i ist. Die Siegelschicht (i=1) besitzt dabei den niedrigsten Kristallitschmelzpunkt $F_{pi=1}$. Sind in einer Schicht mehrere Polymere enthalten, so wird der Kristallitschmelzpunkt F_p der Komponente angegeben, die die größte Schmelzenthalpie erfordert.

Die Foliendicke liegt vorzugsweise im Bereich von 10 µm bis 150 µm.

Zur Verbesserung der Konfektionierung können einer oder beiden Deckschichten der Folie übliche Additive zugesetzt werden. Dies sind zum Beispiel organische oder anorganische Antiblockmittel oder aber ein Gleitmittel oder aber Antistatika. Bekannte Antiblockmittel sind beispielsweise organische, unverträgliche Polymerisate wie Polyester, Polycarbonat und dergleichen oder organische Substanzen wie Siliziumdioxid (z.B. natürliche oder künstliche Kieselsäure) oder Silicate. Gleitmittel sind beispielsweise Fettalkohole, Fettsäurediamide (z.B. Öl- oder Erucasäureamid) oder andere Stoffe, wie sie bei PIRINGER angegeben werden (PIRINGER: Verpackungen für Lebensmittel, VCH Verlagsgesellschaft 1993, siehe S. 53). Bekannte Antistatika sind nach DOMININGHAUS (S. 23) bei den sogenannten inneren Antistatika ethoxylierte tertiäre Amine von Fettsäuren oder ethoxylierte Glykolester von Fettsäuren oder aber bei den äußeren Antistatika quaternäre Ammoniumsalze von Fettsäuren.

Gerade die Gleitfähigkeit ist von besonderer Bedeutung für diese Kaschierfolien. MPE mit einem Kristallitschmelzpunkt von weniger als 110°C besitzt in der Regel einen sehr hohen Reibungskoeffizienten, der nur durch Zugabe von Additiven wie zum Beispiel Antiblockmitteln und Gleitmitteln reduziert werden kann.

Die erfindungsgemäße Folie ist transparent. Sie kann durch die Zugabe von Farbmitteln eingefärbt werden. In DOMININGHAUS (S. 26ff) wird ein Überblick zum Thema Farbmittel gegeben. Üblicherweise werden die Farbmittel über die Zugabe von Masterbatchen der Folie zudosiert.

Die Mischung verschiedener Polymere oder Polymeren mit Masterbatchen, die Additive in erhöhter Konzentration enthalten, erfolgt zweckmäßigerweise durch die intensive Vermengung des Granulats vor der Zugabe in den Extruder. Im Extruder werden dann die Stoffe intensiv gemischt bzw. die Additive dispergiert.

Die der Siegelseite abgewandte Folienaußenseite kann einer physikalischen Oberflächenbehandlung unterzogen werden. Man unterscheidet hier die elektrischen (Corona-Vorbehandlung) und thermische Verfahren (siehe hierzu G. HABENICHT: Kleben, Springer-Verlag Berlin, 1986, S. 341ff). Dadurch wird die Folienaußenseite derart modifiziert, daß für die Kaschierzwecke benötigte Klebstoff besser auf der Folienaußenseite haftet.

Die erfindungsgemäße Folie kann ebenfalls bei niedrigen Temperaturen mit einer Folie versiegelt werden, die eine auf Ethylen basierende Siegelschicht enthält. Als Beispiel seien hier die Polymere LDPE, LLDPE und EVA oder Mischungen aus diesen Polymeren genannt. Die erfindungsgemäße Folie ist je nach verwendetem Substrat tiefziehbar.

Die erfindungsgemäße Folie kann verschiedenste Substrate enthalten. Als Substrate können zum Beispiel eingesetzt werden Papier, Aluminiumfolie, Zellglas, biaxialorientiertes Polypropylen (BOPP), biaxialorientiertes Polyäthylenterephthalat, gerecktes und ungerecktes Polyamid, Polycarbonat, Polyvinylalkohol, Polystyrol oder orientiertes Polystyrol, metallisierte Filme sowie Kombinationen aus den genannten Substraten. Alle aufgeführten Substrate können ein- oder mehrschichtig aufgebaut sein. Die Substrate können eingefärbt, lackiert oder bedruckt sowie in beliebiger Kombination eingefärbt, lackiert und bedruckt sein.

Überraschenderweise ist es mit der erfindungsgemäßen Folie möglich, sehr transparente Folien mit ausgezeichneten Siegeleigenschaften herzustellen. Die genannten Anforderungen werden durch die erfindungsgemäße Folie in besonderer Weise erfüllt.

Es war nicht zu erwarten, daß die erfindungsgemäße Folie bereits bei niedrigen Temperaturen siegelt und dabei sehr hohe Hot-Tack-Festigkeiten erreicht. Weiterhin war nicht zu erwarten, daß trotz der geringen Streckgrenze der Siegelschicht sehr hohe Siegelfestigkeiten erreicht werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Folie als Siegelschicht in Kombination mit verschiedensten Substraten für die Verpackung trockener Produkte (z.B. Snack-Artikel, Teigwaren etc.) oder feuchter Produkte (z.B. Fleisch, Käse, Fertiggerichte etc.) oder tiefgefrorener Produkte (z.B. Fertiggerichte) oder pharmazeutischer Produkte.

Herstellverfahren

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie kann auf allen ein- oder mehrschichtigen Blas-, Flachfolien-, Beschichtungs- oder Extrusionskaschieranlagen erfolgen. Weiterhin ist es möglich, ein oder mehrere der genannten Fertigungsverfahren zu kombinieren. Die Folie kann zum Beispiel auf einer Tiefdruck- oder Flexodruck-Maschine bedruckt werden.

Prüfmethoden

Die Bestimmung der Streckgrenze erfolgt analog DIN 53455 aus dem Zugversuch an einem 15 mm breiten Folienstreifen. Die Streckgrenze ist die Zugspannung, bei der die Steigung der Kraft-Längenänderungskurve zum erstenmal gleich Null wird. Angegeben ist der Mittelwert aus den Messungen längs und quer zur Laufrichtung der Folie.

Die Siegelfestigkeit dient der Bestimmung der Festigkeit von Siegelnähten. Unter der Siegelfestigkeit (SF) wird die Höchstkraft angegeben in N verstanden, die erforderlich ist, um eine unter definierten Bedingungen (Druck, Zeit, Temperatur) hergestellte Siegelnäht zu trennen. Aus der Bahnmitte werden zwei fehlerfreie, saubere Probestreifen entnommen. Zur Siegelung werden sie mit den zu versiegelnden Flächen aufeinandergelegt und so gehalten, daß die Probe an jeder Seite mindestens 1 cm übersteht. Die Siegelung muß senkrecht zur Folienlaufrichtung erfolgen. Bei der Siegelfestigkeitsbestimmung wird ein Druck von 50 N/cm² bei einer Siegelzeit von 0,5 s bei der jeweils vorgewählten Temperatur eingestellt. Aus der so hergestellten Siegelnäht wird aus der Mitte ein exakt 15 mm breiter Prüfstreifen herausgeschnitten. Mit einer Zugfestigkeitsprüfmaschine wird der Prüfstreifen auf die Siegelfestigkeit untersucht, indem er senkrecht zur Laufrichtung mit Prüfgeschwindigkeit von 100 mm/min getrennt wird. Es ist der Maximalwert der beim Zerreißen auftretenden Kraft anzugeben.

Bei der Angabe von der Siegelanspringtemperatur T_{si} und Siegelfestigkeit SS_p wird die von STEHLING/MEKA getroffene Definition übernommen. Als Siegelanspringtemperatur wird die Temperatur verstanden, bei der die Siegelfestigkeit größer 1 N/15mm beträgt. Die Siegelfestigkeit wird aus der graphischen Auftragung aller Siegelfestigkeiten als Funktion der Temperatur analog zu STEHLING/MEKA (siehe Bild 1, S. 106) bestimmt.

Die Hot-Tack-Messung dient zur Beurteilung von Siegelnähten, die direkt nach der Fertigung belastet werden. Aus dem zu prüfenden Material wird in Laufrichtung ein ca. 100 mm breiter Probestreifen entnommen. Die Testfeder wird mittig auf die Siegelseite der Probe gelegt. Danach werden Probestreifen und feder gemeinsam so zusammengebogen, daß die Enden der Feder aneinander liegen, der Probestreifen sie stramm umspannt und seine beidseitig überstehenden Enden mit der Siegelseite übereinander liegen. Die überstehenden Enden werden zwischen die Siegelwerkzeuge des Siegelgerätes gehalten und unter den oben genannten Bedingungen versiegelt. Es ist zu beach-

ten, daß die Federenden sich gerade berühren, der Probestreifen stramm um die Feder gelegt ist und die Siegelung direkt an den Federenden erfolgt. Sobald die Siegelbacken geschlossen sind, wird die Probe losgelassen. Angegeben wird die Nummer der Feder, der die Naht gerade standhält. Die Feder-Nr. ist ein Maß für die Federkraft wobei die Federkraft mit ansteigender Feder-Nr. größer wird. Es bedeuten bei der Feder mit der geringsten Kraft (Feder-Nr. 1) eine Kraft von 0,5 N und bei der Feder mit der größten Kraft (Feder-Nr. 8) eine Kraft von 5 N. In den Tabellen wird die Feder angegeben, bei der sich die Siegelnaht um mehr als 1 mm öffnet.

Als Trübung wird die Lichtmenge in % angegeben, die die Probe nach Durchleuchten mit einem Zentralstrahl unter einem Raumwinkel $>8^\circ$ bis max. 160° verläßt. Sie wird bezogen auf die insgesamt durchtretende Lichtmenge. Die Messung erfolgt entsprechend der ASTM-Prüfnorm D 1003-61, Procedure A.

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Alle genannten Polymere sind kommerziell erhältliche Handelsprodukte. Bei Mischungen werden, wenn nicht anders angegeben die Konzentrationen der einzelnen Polymere in Gew.-% ausgedrückt.

| Polymer | Comonomer | Dichte g/cm ³ | Kristallit- schmelz- punkt °C | MFR 190°C/2,16kg g/10min | Molekularge- wichtsver- teilung M _w /M _n |
|---------------|----------------|-----------------------------|--|--------------------------------|---|
| MPE-1 | Octen-1 | 0,902 | 100 | 1 | 2 |
| LDPE-1 | - | 0,923 | 111 | 2 | - |
| LLDPE-1 | Octen-1 | 0,920 | 124 | 1,1 | 6,6 |
| LLDPE-2 | Octen-1 | 0,915 | 124 | 1,1 | 6,5 |
| LLDPE-3 | Buten-1 | 0,919 | 117 | 0,7 | 5,5 |
| EAA-1 | Acrylsäure | 0,938 | 99 | 1,5 | - |
| I-1 (Zn-Type) | Methacrylsäure | 0,94 | 94 | 1,8 | 10 |
| EVA-1 | Vinylacetat | 0,928 | 96 | 1,9 | - |

Tabelle 2: Liste der in den Siegelschichten verwendeten Polymere

Die Dichte der Polymere wird entsprechend ISO 1183 angegeben. Der Schmelzindex MFR wird entsprechend ISO 1133 bei 190°C und einem Auflagegewicht von 2,16 kg in g/10min angegeben. Der Kristallitschmelzpunkt F_p wird aus einer DSC-Messung (Differential-Scanning-Calorimetrie) bestimmt. Die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n wird mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

Alle Siegelschichten sind auf einer Blasfolienanlage hergestellt worden. Die Foliendicke beträgt 50 µm. Die Blasfolien enthalten Gleit- und Antiblockmittel (natürliche Kieselsäure und Ölsäureamid). Die Düsentemperatur beträgt wie die Schmelztemperatur 200°C bis 210°C. Das Aufblasverhältnis beträgt 2 bis 2,3. Die Düsenspalweite ist 0,7 mm. Die Abzugsgeschwindigkeit liegt zwischen 7 und 10 m/min. Die Blasfolie wird auf einer Kaschiermaschine mit einem 30 µm dicken, ungerecktem PA6-Flachfilm bzw. 15 µm dicken PAXXL-Film verliebt. Mit PAXXL wird eine 15 µm dicke, coextrudierte Folie (Aufbau: PA6/EVOH/PA6) bezeichnet, die in Längsrichtung monoaxial verstreckt ist. Der Einfluß des Klebstoffes kann auf Grund seiner im Vergleich zu den anderen Folienschichten geringen Dicke (kleiner 4 µm) für die hier zugrundeliegenden Betrachtungen vernachlässigt werden.

Alle im Sinne dieser Erfindung aufgeführten Folien werden mit "Beispiel" gekennzeichnet, "Vergleichsbeispiele" spiegeln den Stand der Technik wieder.

| Siegelschicht 50 µm | | 50 µm Siegelschicht kaschiert mit 30 µm PA 6-Folie | | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|---|------------------------------|------------------|--------------|
| Aufbau | Streckgrenze N/mm ² | (T _{si}) °C | (SS _p) N/15mm | Hot-Tack | Trübung % |
| Vergleichsbeispiel 1 LLDPE-1 | 9,5 | 110°C | 47 | 120°C Feder 7 | 15 |
| Vergleichsbeispiel 2 EAA-1 | 6,9 | 90°C | 31 | 110°C Feder 4 | 8 |
| Vergleichsbeispiel 3 I-1 | 13,6 | 90°C | 27 | 120°C Feder 4 | 9,1 |
| Beispiel 4 MPE-1 | 3,1 | 90°C | 38 | 100°C Feder 8 | 5,9 |

Tabelle 3: I. Versuchsreihe

Die I. Versuchsreihe zeigt die nicht zu erwartenden Siegeleigenschaften des MPE im Vergleich zu anderen Polymeren.

| Siegelschicht 50 µm | | 50 µm Siegelschicht kaschiert mit 15 µm PAXXL | | | |
|---|-----------------------------------|--|---------------------------|------------------|--------------|
| Aufbau | Streckgrenze N/mm ² | T _{si} °C | SS _p N/15mm | Hot-Tack | Trübung % |
| Vergleichsbeispiel 5 LDPE-1 | 9,9 | 110°C | 24 | 110°C Feder 1 | 9,3 |
| Vergleichsbeispiel 6 (60% LDPE-1 + 40% LLDPE-2) | 8,9 | 110°C | 24 | 110°C Feder 1 | 9,2 |
| Vergleichsbeispiel 7 (50% LLDPE-2 + 50% LLDPE-3) | 7,9 | 110°C | 28 | 110°C Feder 1 | 11 |
| Beispiel 8 (60% LDPE-1 + 40% MPE-1) | 7,9 | 100°C | 40 | 110°C Feder 4 | 8,3 |

Tabelle 4: II. Versuchsreihe

Die II. Versuchsreihe zeigt die nicht zu erwartenden guten Siegeleigenschaften der Mischung 60% LDPE-1 mit 40% MPE-1.

| Aufbau | Siegelschicht 50 μm | | 50 μm Siegelschicht kaschiert mit 15 μm PAXXL-Folie | |
|---|--------------------------------|------------------|--|--------------|
| | T_{si} $^{\circ}\text{C}$ | SS_p N/15mm | Hot-Tack bei 130 $^{\circ}\text{C}$ | Trübung % |
| Vergleichsbeispiel 10 LDPE-1/EVA-1 30 / 20 μm 111 $^{\circ}\text{C}$ / 96 $^{\circ}\text{C}$ F_p | 100 | 22 | Feder 2 | 6,9 |
| Vergleichsbeispiel 11 LDPE-1/LLDPE-3 30 / 20 μm 111 $^{\circ}\text{C}$ / 117 $^{\circ}\text{C}$ F_p | 100 | 35 | Feder 1 | 10,7 |
| Beispiel 12 LLDPE-1/MPE-1 30 / 20 μm 124 $^{\circ}\text{C}$ / 100 $^{\circ}\text{C}$ F_p | 90 | 46 | Feder 7 | 5,9 |

Tabelle 5: III. Versuchsreihe

Die III. Versuchsreihe zeigt auf daß durch die erfindungsgemäße mehrschichtige Folie die Siegeleigenschaften nochmals verbessert werden können, wenn die einzelnen Siegelschichten entsprechend der Gleichung 1 angeordnet sind.

Wie beschrieben bietet die erfindungsgemäße Siegelschicht verglichen mit konventionellen Siegelschichten eine deutlich Verbesserung in den Punkten Siegelanspringtemperatur, Siegelfestigkeit und Hot-Tack dar, die auf Grund von Veröffentlichungen nicht zu erwarten war. Die erfindungsgemäße Siegelschicht ist eine sehr vorteilhafte Erweiterung des bestehenden Kaschierfolienprogrammes. So können zum Beispiel auf bestehenden Verpackungsmaschinen die Produkte bei niedrigeren Temperaturen gesiegelt und mit höheren Taktgeschwindigkeiten gefahren werden, ohne Einbußen bei der Qualität der Verpackung zu machen. Alles dies sind Vorteile in ökologischer und ökonomischer Hinsicht. Die erfindungsgemäße Siegelschicht ist nicht beschränkt auf eine bestimmte Verpackungsmaschine, sie kann auf allen Tiefziehmaschinen, Schlauchbeutel oder anderen Maschinen mit Siegeleinrichtung eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Siegelschicht eignet sich für die Verpackung trockener Produkte (z.B. Snack-Artikel, Teigwaren etc.) oder feuchter Produkte (z.B. Fleisch, Käse, Fertiggerichte etc.) oder tiefgefrorener Produkte (z.B. Fertiggerichte) oder pharmazeutischer Produkte.

Patentansprüche

1. Siegelbare Kaschierfolie enthaltend ein Copolymer bestehend aus Ethylen und α -Olefin, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer MPE wie folgt charakterisiert ist:

- polymerisiert mit Metallocen-Katalysatoren,
- Kristallitschmelzpunkt kleiner 110 $^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise kleiner 105 $^{\circ}\text{C}$,
- Schmelzindex MFR von 0,5 bis 10 g/10min,
- Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n kleiner 3, vorzugsweise kleiner 2,5.

2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Metallocen-Katalysator polymerisierte Copolymer eine Dichte kleiner 0,92 g/cm³ und einen Schmelzindex MFR von 0,5 bis 5 g/10min gekennzeichnet sind.
3. Folie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß 40 bis 99 Gew.-% MPE mit 1 bis 60 Gew.-% LDPE gemischt werden.
4. Folie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 40 bis 99 Gew.-% MPE mit 1 bis 60 Gew.-% LLDPE gemischt werden.
5. Coextrudierte Folie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die an die Siegelschicht angrenzende Schicht LDPE oder LLDPE oder eine Mischung aus den beiden genannten Polymeren enthält.
6. Coextrudierte Folie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die an die Siegelschicht angrenzende Schicht und alle weiteren Schichten LDPE oder LLDPE oder eine Mischung aus den beiden genannten Polymeren enthält.
7. Coextrudierte Folie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die an die Siegelschicht angrenzende Schicht eine Mischung aus MPE mit LDPE oder LLDPE enthält.
8. Coextrudierte Folie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallitschmelzpunkte F_{pi} jeder Schicht i der Gleichung

$$F_{pi=1} < F_{pi=2} < \dots < F_{pi} < \dots < F_{pi=n} \text{ (Schichten } i=1 \dots n)$$
 genügen, wobei $F_{pi=1}$ der Kristallitschmelzpunkt der Siegelschicht ist.
9. Folie nach mindestens einem der vorgehenden Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie bedruckt oder mindestens eine Schicht eingefärbt ist.
10. Folie nach mindestens einem der vorgehenden Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die der Siegelschicht abgewandte Folienseite plasmavorbehandelt ist.
11. Folie nach mindestens einem der vorgehenden Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie als Substrat Papier, Aluminium, Zellglas, Polypropylen, Polyalkylenterephthalat, Polyamid, Polycarbonat, Polyvinylalkohol, Polystyrol, metallisierte Filme sowie Kombinationen aus den genannten Substraten, wobei die Thermoplaste gereckt oder ungereckt sein können, enthält.
12. Folie nach mindestens einem der vorgehenden Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die erfindungsgemäße Folie für die Verpackung von medizinischen Geräten oder anderer Produkte, die eine Wasserdampfbarriere oder Schutz vor mikrobieller Kontamination benötigen, eingesetzt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 4581

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| X | WO-A-95 13321 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) * das ganze Dokument * | 1-12 | C08J5/18 B32B27/32 C08L23/04 //C08L23:04 |
| X | WO-A-93 03093 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) * das ganze Dokument * | 1-12 | |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 9618 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 96-175763 XP002020857 & JP-A-08 053 554 (SUMITOMO CHEM CO LTD) , 27.Februar 1996 * Zusammenfassung * | 1,2 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) |
| | | | C08J B32B C08L |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchesort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 11.Dezember 1996 | Prüfer Tarrida Torrell, J |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : literarisches Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1501 (04/91) (P04/02)

Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. II. Effect of Melting Distribution on Heat-Sealing Behavior of Polyolefins

FERDINAND C. STEHLING and PRASADARAO MEKA*

Exxon Chemical Co., P.O. Box 5200, Baytown, Texas 77522-5200

SYNOPSIS

Heat sealing of films, i.e., formation of a joint between two films by placing them fleetingly between heated platens, was experimentally investigated for a variety of semicrystalline polyolefins, especially various polyethylenes, to determine how sealing temperature affected seal strength measured at room temperature. Seal strength as a function of sealing temperature, $SS(T)$, is closely related to the melting distribution of the polymer determined by DSC measurements, i.e., to the fraction of amorphous phase as a function of temperature, $f_a(T)$. Seal initiation temperature, the temperature at which a specific, low level of seal strength of polyethylene films is achieved, corresponds to the temperature at which the fraction of amorphous phase equals $77 \pm 3\%$. At higher temperatures, $SS(T)$ increases approximately as $f_a(T)$ increases. At the final melting point of the polymer, i.e., when $f_a(T) = 1$, seal strength reaches an approximately constant value termed the plateau seal strength. The magnitude of the plateau seal strength is determined by the yield stress of the polymer film. Thus, the heat-sealing curve, $SS(T)$, for a polyethylene can be semi-quantitatively predicted from the melting distribution and yield stress of the polymer.

© 1994 John Wiley & Sons, Inc.

INTRODUCTION

Sealing of polymer films by application of heat is widely used in the packaging industry to join films. Heat-sealing methods, process variables, seal testing, and seal properties have been reviewed by Dodin,^{1,2} Theller,³ and Stokes.⁴ In the first of this series of papers concerning heat sealing, a finite element modeling technique was used to calculate the interfacial temperature as a function of time during the sealing of semicrystalline polymer films between heated platens.⁵ An experimental technique for measuring rapidly changing interfacial temperatures between two films during sealing was also developed. Good agreement was obtained between calculated and experimentally measured interfacial temperatures. The effect of heat-sealing process variables (seal platen temperature, dwell time, and pressure) on seal properties (seal strength, seal elongation,

and seal energy) of monolayer polyethylene films was also quantitatively determined.

It was shown that seal properties are determined primarily by the maximum temperature achieved at the interface during heat sealing.¹ At preferred platen temperature and dwell time operating conditions, the maximum interfacial temperature approaches the platen temperature to within a few degrees. A plot similar to the idealized one shown in Figure 1 is typically obtained when seal strength measured at room temperature is plotted against platen temperature during sealing.

Molecular processes postulated to occur during heat sealing of semicrystalline polymer films are schematically illustrated in Figure 2. The surface of a film is rough on a microscopic scale, and the films are initially in intimate, Van der Waals contact at only a small fraction of the apparent film-contact area. When heat is applied, melting of the crystalline polymer occurs, and the application of slight pressure causes increased molecular contact, or wetting, of the molten film surfaces. In commercial heat-sealing processes for films heat, is applied for a sec-

* To whom correspondence should be addressed.

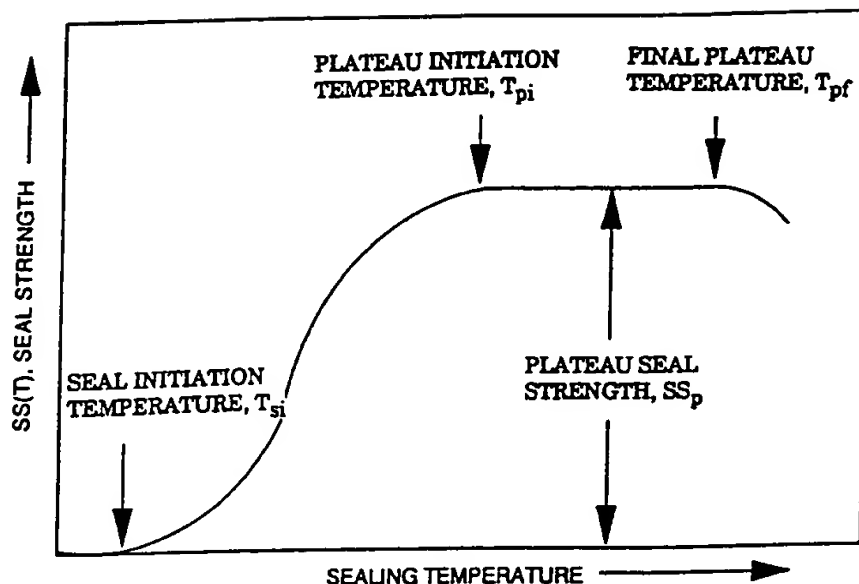


Figure 1 General heat sealing curve, $SS(T)$, relating sealing temperature and seal strength for semicrystalline polymers.

ond or less. Given sufficient time, polymer-chain segments from opposite sides of the interface may diffuse across the interface and create molecular entanglements between polymer molecules in the interfacial zone. Subsequently, cooling and crystallization occurs, yielding a heat-sealed joint. The relative importance of wetting, i.e., increased area of contacting, vis-à-vis entanglement in forming a strong joint is presently controversial.⁶

Previous investigators have noted that a crystalline polymer should be melted in order to form a strong heat seal,⁴ but quantitative relationships between melting characteristics and features of the generic seal strength vs. platen temperature plot,

$SS(T)$, shown in Figure 1, have not been reported. The $SS(T)$ locus shown in Figure 1 can be approximately described by several quantities illustrated in the figure: (1) the seal initiation temperature, T_{si} , the temperature at which a measurable but low level of seal strength is achieved; (2) the plateau initiation temperature, T_{pi} , the temperature where the plateau region begins; (3) the final plateau temperature, T_{pf} , the temperature where seal strength begins to drop off rapidly and extensive seal distortion sets in; and (4) the plateau seal strength, SS_p . The melting distribution of a crystalline polymer is a plot of weight fraction of the amorphous phase, $f_o(T)$, as a function of temperature, as schematically

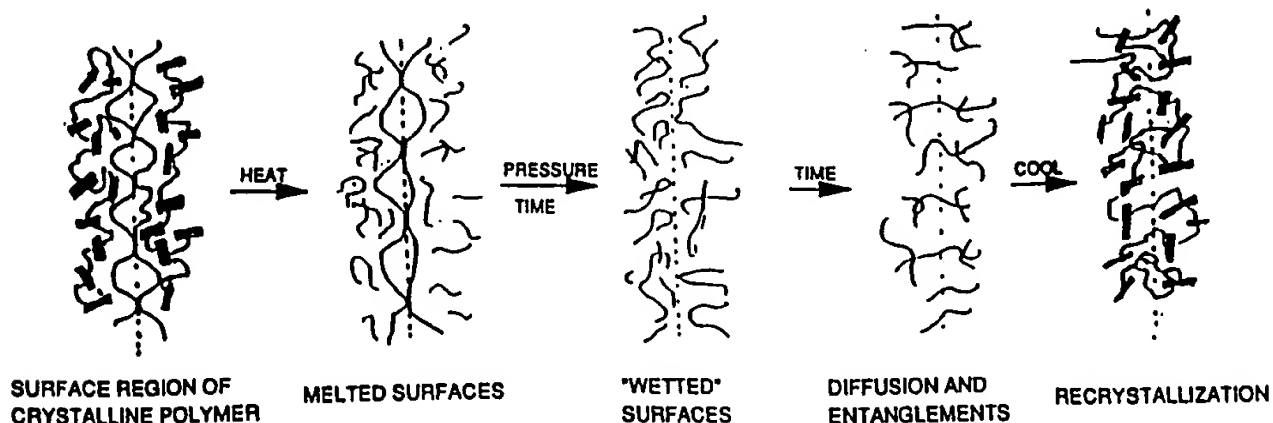


Figure 2 Postulated molecular processes involved in heat sealing of semicrystalline polymer films.

illustrated in Figure 3. Here T_{mf} is the final melting point of the film, i.e., the temperature where $f_a(T)$ becomes equal to one; and $f_a(20)$ is the fraction of the amorphous phase at room temperature: 20°C.

In the work reported here we, examine quantitative relationships between the heat-sealing curve, $SS(T)$, and the melting distribution curve, $f_a(T)$, for numerous, different polyolefins in the form of monolayer film. Our results show that many features of the heat-sealing curve are determined mainly by the melting distribution curve of the polymer film.

EXPERIMENTAL

Polymers

The polymers used in this investigation are listed in Table I. These include polyethylenes of various types, including high density polyethylene (HDPE), i.e., polyethylenes having densities greater than 0.94 g/cc; linear low-density polyethylenes (LLDPE), i.e., poly(ethylene-co- α -olefin)s having densities between 0.90 and 0.94 g/cc; very low density polyethylenes (VLDPE), i.e., poly(ethylene-co- α -olefin)s having densities less than 0.90 g/cc; and polymers containing long branches obtained by free-radical polymerization at high pressure such as LDPE, poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA), and poly(ethylene-co-acrylic acid) (EAA). Ionomers of

EAA, isotactic polypropylene (iPP), and isotactic poly(propylene-co-ethylene) (RCP) were also examined. These polymers contained no additives other than low concentrations (roughly 100 ppm) of antioxidants. Antioxidants at these low concentration levels had no measurable effect on heat-sealing behavior. Characterization data, i.e., density by ASTM D1585, melt index (MI) of polyethylenes by ASTM D1238 Condition E, melt flow rate (MFR) of iPPs and RCPs by ASTM D1238 Condition L, and molecular weight data by size exclusion chromatography (SEC) for the polymers are listed in Table I. Molecular weight information for LDPEs, polymers that contain long-chain branches, were determined by SEC with a light-scattering detector. Blends of various polyethylenes were made by melt-mixing weighed quantities of the constituents in a twin screw extruder.

Films

Polymers were converted to monolayer films, typically 50 μ m thick, by conventional film blowing or casting processes. Blown films were made on a 38.1 mm extruder screw diameter blown film line at 4:1 blow up ratio, whereas cast films were made on a 25.4 mm extruder screw diameter cast film line. Films are listed in Table II. Force vs. elongation curves at room temperature were obtained on films

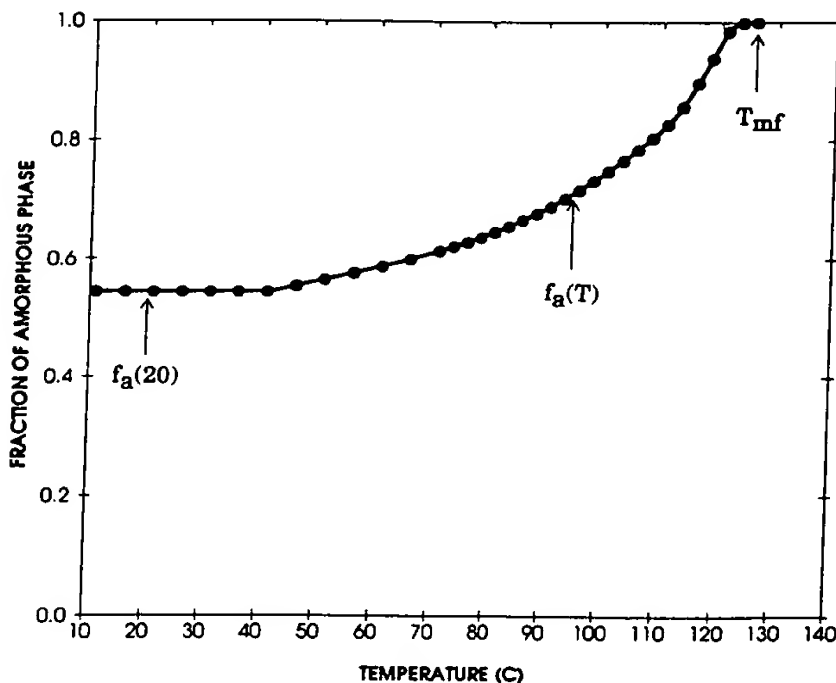


Figure 3 Schematic illustration of melting distribution, $f_a(T)$, of a semicrystalline polymer.

Table I Description of Polyolefins Used for the Study

| Polymer Designation | Description | Density (g/cc) | MI/MFR (g/10 min) | $M_w \times 10^{-3}$ | $M_n \times 10^{-3}$ |
|---------------------|--|----------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | LLDPE | 0.903 | 0.49 | 145 | 69 |
| 2 | LLDPE | 0.903 | 1.1 | 112 | 52 |
| 3 | LLDPE | 0.902 | 2.2 | 97 | 44 |
| 4 | LLDPE | 0.902 | 3.3 | 85 | 40 |
| 5 | LLDPE | 0.907 | 110 | 35 | 13 |
| 6 | LLDPE | 0.910 | 1.8 | 80 | 38 |
| 7 | LLDPE | 0.905 | 4.2 | 96 | 45 |
| 8 | LLDPE | 0.915 | 4.4 | 84 | 41 |
| 9 | LLDPE blends | 0.907 | 3.7 | 88 | 19 |
| 10 | LLDPE blends | 0.910 | 5.1 | 81 | 23 |
| 11 | LLDPE blends | 0.909 | 3.9 | 81 | 19 |
| 12 | LLDPE blends | 0.907 | 5.4 | 79 | 19 |
| 13 | LLDPE blends | 0.910 | 3.5 | 79 | 20 |
| 14 | LLDPE blends | 0.909 | 3.9 | 86 | 17 |
| 15 | LLDPE blends | 0.905 | 5.0 | 80 | 17 |
| 16 | LLDPE | 0.917 | 1.0 | 109 | 31 |
| 17 | LLDPE | 0.911 | 2.2 | 106 | 29 |
| 18 | LLDPE | 0.921 | 1.0 | | |
| 19 | LLDPE | 0.927 | 1.0 | 96 | 25 |
| 20 | HDPE | 0.949 | 0.04 | 297 | 10 |
| 21 | HDPE | 0.944 | 0.03 | 316 | 12 |
| 22 | LDPE | 0.922 | 2.0 | | |
| 23 | LDPE | 0.918 | 2.0 | 218 | 111 |
| 24 | EVA (2% VA) | 0.92 | 0.32 | | |
| 25 | LDPE | 0.918 | 0.25 | 211 | 94 |
| 26 | LDPE | 0.919 | 0.35 | 456 | 107 |
| 27 | LDPE | 0.919 | 0.75 | | |
| 28 | LDPE | 0.926 | 0.75 | 165 | 92 |
| 29 | LDPE | 0.919 | 2.3 | 140 | 72 |
| 30 | EVA (9% VA) | 0.929 | 2.0 | | |
| 31 | EAA (11% AA) | 0.921 | 8.0 | | |
| 32 | EAA (Zn ²⁺) | 0.95 | 2.5 | | |
| 33 | EAA (Na ⁺) | 0.948 | 1.0 | | |
| 34 | PP | | 8.0 | | |
| 35 | PP | | 7.0 | | |
| 36 | PP | | 6.0 | 167 | 33 |
| 37 | RCP (5% C ₂ ²⁻) | | 5.0 | 172 | 32 |
| 38 | RCP (5% C ₂ ²⁻) | | 5.0 | | |
| 39 | RCP (5% C ₂ ²⁻) | | 5.0 | | |
| 40 | VLDPE | 0.88 | 8.0 | 77 | 35 |
| 41 | VLDPE | 0.891 | 2.0 | 89 | 40 |
| 42 | VLDPE | 0.883 | 2.0 | 85 | 41 |

that had aged at least 24 hours after forming the films. Mechanical property data derived from the force-elongation curves with the force applied in the machine direction are also listed in the table. Reported values are the average of six or more measurements. All films had a well-defined maximum in the force vs elongation curve, and the maximum in the curve was taken to be the yield point.

Melting distributions for films aged at room temperature for at least 7 days were obtained with a DuPont 912 DSC at 10°C/min scan rate starting at -40°C. To measure the heat of fusion, a base line must be drawn between the points where melting begins and ends, but the beginning of melting is often poorly defined for polymers having a wide melting distribution. This difficulty is minimized for most

Table II Details on the Film Properties

| Polymer Designation | Conversion Process Blown/Cast | Film Thickness (μm) | Yield Stress (N/cm^2) | Elongation at Yield (%) | Ultimate Tensile Stress (N/cm^2) | Elongation at Break (%) |
|---------------------|-------------------------------|----------------------------------|---|-------------------------|--|-------------------------|
| 1 | Cast | 50 | 549 | 11 | 2944 | 485 |
| 2 | Cast | 50 | 544 | 9.7 | 3378 | 608 |
| 3 | Cast | 50 | 522 | 11.2 | 4014 | 620 |
| 4 | Cast | 50 | 512 | 9.4 | 2677 | 671 |
| 5 | Cast | 50 | 465 | 8.8 | 668 | 635 |
| 6 | Blown | 50 | 552 | 8.2 | 4652 | 698 |
| 7 | Cast | 44 | 492 | 9.8 | 3773 | 628 |
| 8 | Blown | 50 | 688 | 9.4 | 4487 | 648 |
| 9 | Cast | 44 | 534 | 10.2 | 3202 | 606 |
| 10 | Cast | 40 | 463 | 10.5 | 3476 | 575 |
| 11 | Cast | 39 | 528 | 9.9 | 3785 | 598 |
| 12 | Cast | 46 | 472 | 8.2 | 3971 | 794 |
| 13 | Cast | 36 | 850 | 10.9 | 3409 | 586 |
| 14 | Cast | 41 | 594 | 8.9 | 3216 | 652 |
| 15 | Cast | 38 | 623 | 10.4 | 3855 | 628 |
| 16 | Blown | 50 | 869 | 8.2 | 3169 | 698 |
| 17 | Blown | 50 | 750 | 10.0 | 3044 | 657 |
| 18 | Cast | 50 | 961 | 8.6 | 3666 | 622 |
| 19 | Blown | 50 | 1338 | 10.4 | 3291 | 586 |
| 20 | Blown | 55 | 2831 | 6.2 | 5496 | 527 |
| 21 | Blown | 56 | 2476 | 7.0 | 5431 | 513 |
| 22 | Blown | 50 | 1076 | 8.2 | 2091 | 279 |
| 23 | Blown | 50 | 845 | 7.9 | 2351 | 321 |
| 24 | Blown | 50 | 1029 | 8.7 | 2609 | 309 |
| 25 | Blown | 50 | 931 | 8.8 | 2652 | 368 |
| 26 | Blown | 50 | 971 | 9.7 | 2926 | 387 |
| 27 | Blown | 50 | 1062 | 10.1 | 3004 | 295 |
| 28 | Blown | 50 | 876 | 8.5 | 2287 | 475 |
| 29 | Blown | 50 | 928 | 7.9 | 2467 | 315 |
| 30 | Blown | 50 | 579 | 8.9 | 2730 | 379 |
| 31 | Blown | 50 | 829 | 10.5 | 2875 | 426 |
| 32 | Blown | 50 | 1186 | 9.4 | 3592 | 296 |
| 33 | Blown | 50 | 1737 | 10.5 | 3356 | 286 |
| 34 | Cast | 38 | 1643 | 8.6 | 6224 | 637 |
| 35 | Cast | 38 | 1886 | 9.4 | 5917 | 674 |
| 36 | Cast | 38 | 2213 | 9.3 | 5693 | 564 |
| 37 | Cast | 38 | 1196 | 8.6 | 5313 | 407 |
| 38 | Cast | 38 | 1393 | 10.1 | 5623 | 382 |
| 39 | Cast | 38 | 1241 | 9.6 | 5742 | 439 |
| 40 | Cast | 50 | 309 | 10.9 | 1869 | 439 |
| 41 | Cast | 50 | 357 | 9.9 | 2117 | 487 |
| 42 | Cast | 50 | 341 | 10.7 | 1976 | 429 |

of the polymers examined here because the onset of melting of aged films was clearly defined and usually set in slightly above room temperature. The heat of fusion of the film sample, ΔH_S , was obtained from the total area under the melting endotherm and comparing it with that of an indium standard. The fraction of the amorphous phase at room temperature, $f_a(20)$, was calculated from the relation

$$f_a(20) = 1 - \left(\frac{\Delta H_S}{\Delta H_U} \right)$$

where ΔH_S is the heat of fusion of the sample, and ΔH_U , the heat of fusion for a 100% crystalline sample, i.e., 70 cal/g for polyethylene⁷ and 51 cal/g for polypropylene.⁸ The $f_a(T)$ melting distribution is obtained from the equation

$$f_a(T) = f_a(20) + \left[\left(\frac{\Delta H_{Ti}}{\Delta H_s} \right) \times \{1 - f_a(20)\} \right]$$

where, $f_a(T)$ is the amorphous fraction as a function of temperature, ΔH_{Ti} , the cumulative heat of fusion at temperature T_i , and $f_a(20)$, the room temperature fraction of the amorphous phase of the sample. The repeatability of $f_a(T)$ is about 2–3% (absolute) and the precision of T_{mf} is about 1°C.

The $f_a(20)$, the amorphous fraction at room temperature, of films was also determined from density measurements by the density gradient method. The fraction of the amorphous phase was calculated by the method of Chiang and Flory using 1.000 g/cm³ and 0.853 g/cm³ for the densities of the crystalline and amorphous phase, respectively.⁹

Dynamic mechanical properties in tension of selected films were determined using a DuPont 983 DMA using horizontal thin-film clamps. Specimens were heated at 2°C/min from 25 to 180°C, and measurements were made at a constant 1.6 Hz test frequency.

Method for Making and Testing Heat Seals

Methods for making and testing heat seals were identical to those described in Ref. 5. All seals were made by sealing a film to an identical film between two platens set to the same temperature. Platen dwell time and platen pressure were held constant at 1.0 s and 50 N/cm², respectively, while the platen temperature was varied. This dwell time is sufficiently long for the interfacial temperature to approach the platen temperature to within about 1°C under our sealing conditions.⁵ That is, the maximum interfacial temperature achieved during heat sealing in our experiments virtually equals the platen temperature.

Plots of seal strength against platen temperature were similar but not identical to the schematic plot shown in Figure 1. Values characterizing the seal strength curve, i.e., SS_p , T_{si} , and T_{pi} , are listed in Table III. Some polymers showed a weak maximum at the beginning of the plateau region and the maximum value of the seal strength was then identified as the value of SS_p . T_{si} is defined as the temperature at which seal strength equals 0.7 N/cm, and it was reproducible to within about 2°C. Except for ionomers, all the polymers examined in this work failed in the plateau region by tearing of a leg of the test piece rather than by peeling of the two films. For these polymers, the value of T_{pi} was identified as the lowest temperature at which tearing mode failure occurred, and it was reproducible to within

about 2°C. T_{pi} for ionomers was less precisely defined and was reproducible within about 5°C. Data obtained from the melting distribution curves of the corresponding films are also listed in Table III. These include $f_a(20)$ obtained by both DSC and density measurements, the fraction of the amorphous polymer at the seal initiation temperature, $f_a(T_{si})$, and the final melting point of the film, T_{mf} .

RESULTS AND DISCUSSION

The postulated heat-sealing model illustrated in Figure 2 draws attention to the importance of melting of the semicrystalline polymer in the heat sealing-process. Thus, melting at the interface is necessary to bring two films into Van der Waals contact over a significant fraction of the apparent interfacial area. Additionally, in this view, formation of a strong joint requires that chain segments from opposite sides of the boundary diffuse over a distance of the order of 100 Å so that entanglements in the interfacial zone can occur.

In the discussion below, we examine the correspondence between melting distribution and heat-seal properties. We address in sequence (1) the seal initiation temperature, (2) the transition region between the seal initiation temperature and the initial plateau temperature, (3) the initial plateau temperature, and (4) the magnitude of the plateau seal strength. Our results show that the key features of the seal strength vs. temperature curve, $SS(T)$, can be quite accurately correlated with the melting distribution, $f_a(T)$, and the yield strength, σ_y , of the film that was sealed.

Seal Initiation Temperature, Transition Region, and Plateau Initial Temperature

Seal Initiation Temperature

Seal strength vs. platen temperature curves for representative polyethylenes covering a wide range of the room-temperature fraction of the amorphous phase are given in Figure 4. Seal initiation temperatures, plateau initiation temperatures, and plateau seal strengths differ widely for these materials, but the curves have shapes similar to that of the idealized $SS(T)$ curve shown in Figure 1. Melting distributions for corresponding films are shown in Figure 5. Comparison of Figures 4 and 5 for corresponding materials shows substantial similarities between the two figures. This comparison suggests that the frac-

Table III Heat-sealing Features

| Polymer Designation | f_a (20)/Density | f_a (20)/DSC | f_a (T_{si}) | T_{si} ($^{\circ}\text{C}$) | T_{pi} ($^{\circ}\text{C}$) | T_{mf} ($^{\circ}\text{C}$) | SS_p (N/cm) | Failure Mode on the Plateau |
|---------------------|--------------------|----------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------|-----------------------------|
| 1 | 64 | 66 | 78 | 92 | 120 | 121 | 5.0 | Tearing |
| 2 | 63 | 65 | 77 | 92 | 120 | 122 | 4.9 | Tearing |
| 3 | 64 | 64 | 77 | 87 | 120 | 122 | 5.9 | Tearing |
| 4 | 64 | 67 | 76 | 85 | 110 | 112 | 5.7 | Tearing |
| 5 | 60 | 59 | 81 | 83 | 120 | 121 | 3.1 | Tearing |
| 6 | 58 | 62 | 75 | 82 | 120 | 122 | 6.2 | Tearing |
| 7 | 62 | 64 | 77 | 84 | 120 | 121 | 5.9 | Tearing |
| 8 | 55 | 58 | 76 | 91 | 125 | 125 | 6.4 | Tearing |
| 9 | 61 | 64 | 77 | 86 | 117 | 121 | 5.3 | Tearing |
| 10 | 58 | 61 | 75 | 90 | 125 | 126 | 5.4 | Tearing |
| 11 | 59 | 62 | 73 | 80 | 122 | 124 | 5.8 | Tearing |
| 12 | 60 | 62 | 73 | 84 | 120 | 125 | 4.8 | Tearing |
| 13 | 58 | 62 | 75 | 105 | 131 | 133 | 7.5 | Tearing |
| 14 | 59 | 61 | 74 | 87 | 122 | 124 | 6.2 | Tearing |
| 15 | 62 | 64 | 76 | 85 | 125 | 125 | 6.5 | Tearing |
| 16 | 53 | 53 | 76 | 105 | 125 | 125 | 6.1 | Tearing |
| 17 | 58 | 61 | 77 | 95 | 126 | 126 | 5.7 | Tearing |
| 18 | 54 | 59 | 79 | 107 | 125 | 126 | 7.9 | Tearing |
| 19 | 47 | 49 | 78 | 116 | 132 | 133 | 8.5 | Tearing |
| 20 | 31 | 33 | 73 | 126 | 138 | 138 | 13.5 | Tearing |
| 21 | 35 | 38 | 71 | 125 | 135 | 135 | 12.8 | Tearing |
| 22 | 50 | 53 | 74 | 105 | 120 | 121 | 8.0 | Tearing |
| 23 | 53 | 55 | 79 | 101 | 115 | 116 | 6.7 | Tearing |
| 24 | 51 | 56 | 82 | 100 | 122 | 123 | 7.8 | Tearing |
| 25 | 54 | 57 | 74 | 98 | 120 | 121 | 7.5 | Tearing |
| 26 | 52 | 52 | 100 | 145 | 165 | 122 | 8.0 | Tearing |
| 27 | 53 | 52 | 78 | 102 | 118 | 119 | 6.4 | Tearing |
| 28 | 53 | 52 | 75 | 95 | 124 | 124 | 7.5 | Tearing |
| 29 | 53 | 52 | 81 | 100 | 118 | 118 | 7.4 | Tearing |
| 30 | | 62 | | 90 | 105 | 106 | 4.6 | Tearing |
| 31 | | 73 | | 80 | 105 | 106 | 6.6 | Tearing |
| 32 | | 77.0 | | 85 | 102.5 | 102.5 | 8.4 | Peeling |
| 33 | | 77.0 | | 85 | 102.5 | 102.5 | 8.8 | Peeling |
| 34 | | 54 | 59 | 135 | 165 | 167 | 12.8 | Tearing |
| 35 | | 55 | 60.1 | 140 | 165 | 168 | 13.3 | Tearing |
| 36 | | 56 | 63.8 | 148 | 165 | 167 | 15.7 | Tearing |
| 37 | | 76 | 76 | 120 | 145 | 145 | 6.9 | Tearing |
| 38 | | 70 | 73 | 120 | 145 | 145 | 8.9 | Tearing |
| 39 | | 70 | 78 | 120 | 147 | 147 | 10.2 | Tearing |
| 40 | | 80 | 83 | 50 | 98 | 103 | 3.2 | Tearing |
| 41 | | 80 | 85 | 53 | 100 | 105 | 4.0 | Tearing |
| 42 | | 78 | 86 | 60 | 100 | 105 | 3. | Tearing |

f_a (T_{si}) = amorphous content at seal initiation temperature; T_{si} = seal initiation temperature; T_{pi} = plateau initiation temperature; T_{mf} = final melting temperature; and SS_p = plateau seal strength.

tion of the amorphous phase at the sealing temperature strongly influences seal strength. The importance of f_a at the sealing temperature for representative films is further illustrated by Figure 6, which is a plot of normalized seal strength vs. the fraction of amorphous phase at the sealing temperature obtained by cross-plotting $SS(T)$ and $f_a(T)$ data. Such

a plot of normalized seal strength, i.e., seal strength divided by the plateau seal strength vs. f_a superimposes data from the various polymers to a rough approximation. This indicates that the normalized seal strength for these films is largely determined by the fraction of the amorphous phase at the sealing temperature.

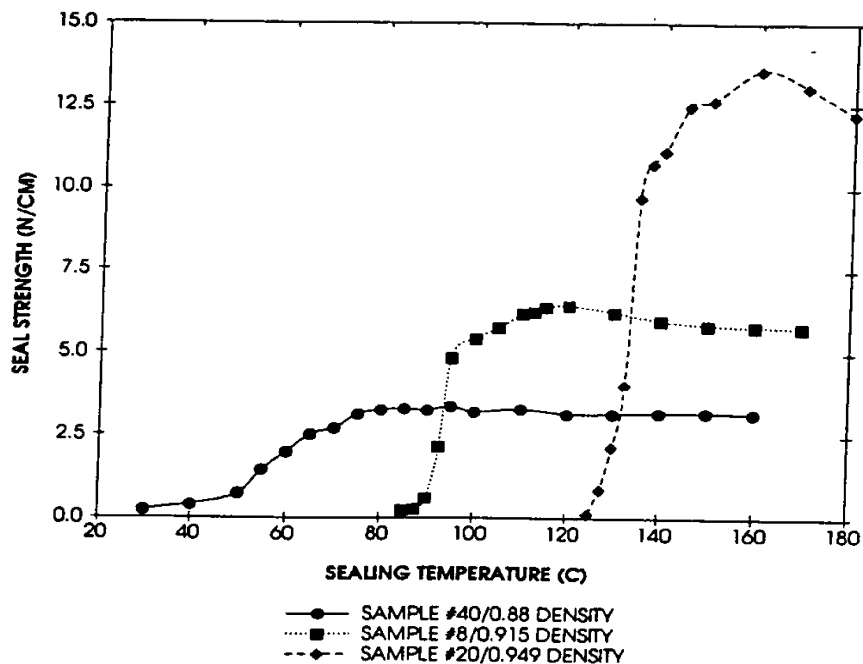


Figure 4 Seal strength vs. sealing temperature curves of various polyethylenes, $SS(T)$.

Figure 6 shows that the initial seal temperature of these polyethylene films, T_{si} , is achieved only after f_a has increased to a high level. The magnitude of f_a at the seal initiation temperature is further addressed in Figure 7, where $f_a(T_{si})$ is plotted against T_{si} for all polymers for which data are available.

Filled points in this graph denote ca. 30 polyethylene polymers. Excluding an anomalous point given by Sample 26, the seal initiation temperature for the polyethylenes is approximately constant at 77%, with a standard deviation of 2.9%. The sealing behavior of Sample 26 is discussed separately below.

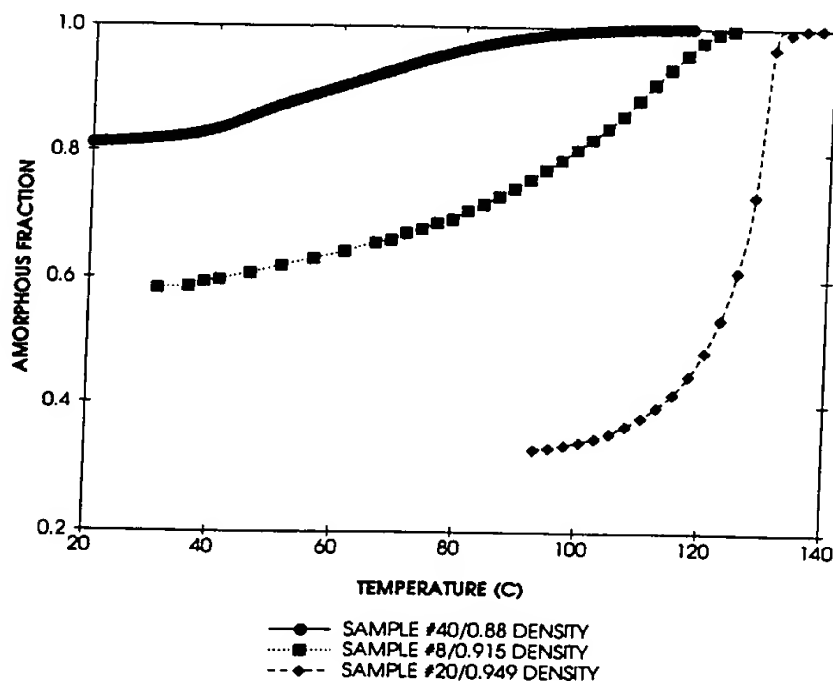


Figure 5 Melting distribution, $f_a(T)$, of various polyethylenes.

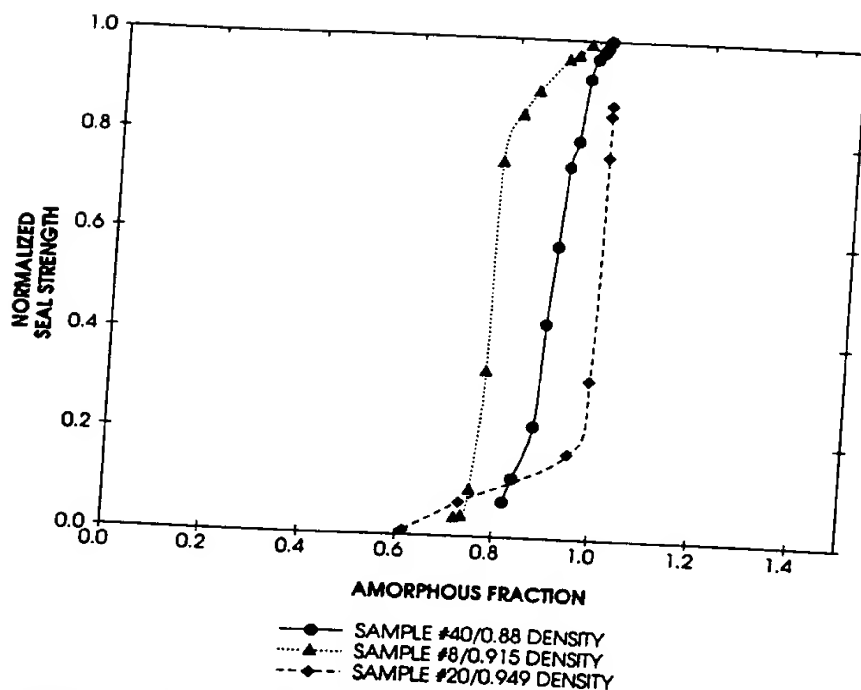


Figure 6 Normalized seal strength vs. sealing temperature for polyethylenes.

Thus, seal initiation for polyethylenes occurs at a nearly constant, high value of f_a equal to about 77%. However, as shown by the open points in Figure 7, the few homopolypropylenes that have been examined have lower f_a values at seal initiation, ~ 60%.

Why is the fraction of amorphous phase nearly constant at the seal initiation temperature for polyethylenes? To rationalize this observation, we have considered the following argument: It is well established that the fraction of the amorphous phase strongly influences the magnitude of the modulus

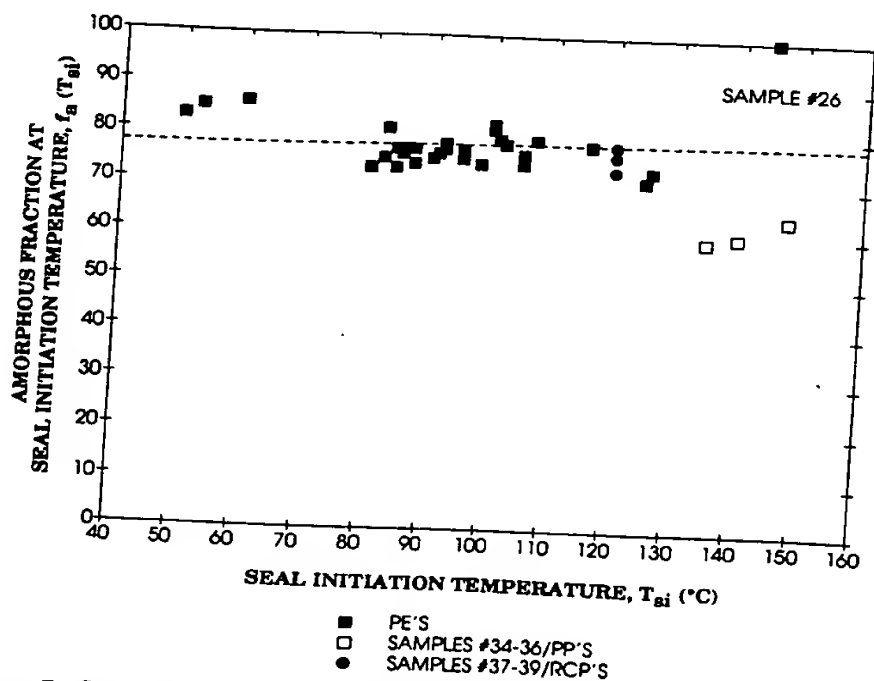


Figure 7 Seal initiation temperature, T_{ai} , vs. fraction of amorphous phase at seal initiation temperature, $f_a(T_{ai})$, for polyolefins.

of polyethylenes.¹⁰ The constant f_a criterion could therefore conceivably reflect a more general constant modulus criterion for seal initiation that might apply to all semicrystalline polymers, not just polyethylenes. Such a hypothesis is analogous to the Dahlquist criterion for pressure sensitive adhesives.¹¹ According to the Dahlquist criterion, the modulus of a pressure-sensitive adhesive should be less than a critical value, ca. 3×10^6 dynes/cm², so that even a modest applied pressure brings the adhesive into extensive contact with a rigid, microscopically uneven substrate. To test this postulate, the tensile storage modulus of films was measured by dynamic mechanical measurements from room temperature to the final melting point for various polyethylenes and polypropylenes. Table IV shows tensile storage modulus values at the seal initiation temperature for these materials. Values fall into a narrow range from 4 to 11×10^7 dynes/cm² except for HDPE, whose storage modulus at the seal initiation temperature is well outside this range; 32×10^7 dynes/cm². Such a discrepancy might be attributed to annealing affects or to possible measurement errors caused by the strong dependence of modulus on temperature for HDPE at high temperatures. The possible existence of a constant storage modulus criterion for seal initiation is therefore presently uncertain.

In summary, these data support the conclusion that seal initiation for polyethylenes occurs at nearly constant f_a equal to about 77%. However, this value of f_a does not appear to be a general criterion that is applicable to other types of polymers. The question of the possible constancy of the storage modulus at the seal initiation temperature is presently open and requires further investigation.

Transition Region

As shown in Figure 6 for various polyethylene films, seal strength increases as sealing temperature increases and as f_a increases from ca. 0.77 to 1.00. The normalized $SS(f_a)$ data are similar but not identical for the various films in the transition region. The cause of these deviations from more exact superposition will be addressed in a future paper.

Plateau Initial Temperature

The temperature where the plateau begins corresponds closely to the final melting point of the polymer film, i.e., to the temperature where f_a becomes equal to one. This is shown by Figure 8, where the T_{pi} is plotted against T_{mf} for all films for which data are available. The straight line in this figure is the locus $T_{pi} = T_{mf}$, and all points except that of the anomalous Sample 26 fall on this locus within the experimental error of the T_{pi} measurement, ca. 2°C.

Plateau Seal Strength

The magnitude of the plateau seal strength is determined by the yield stress, σ_y , as illustrated for various polymers in Figure 9. The correlation coefficient of SS_p and σ_y for 36 polyethylenes is .89. Ionomers fall closely onto the curve defined by the polyethylenes, whereas homopolypropylenes deviate moderately therefrom. In contrast to the close correlation of plateau seal strength with yield strength, tensile strength at break, σ_b , correlated poorly with plateau seal strength (correlation coefficient equal to .27 for 36 samples).

Why does the magnitude of the plateau seal strength correlate well with σ_y and poorly with σ_b ?

Table IV Storage Modulus at Seal Initiation Temperature on Films

| Polymer Designation | Sample Description | Seal Initiation Temperature (°C) | Storage Modulus at Seal Initiation Temperature (dynes/cm ²) $\times 10^{-7}$ |
|---------------------|--------------------|----------------------------------|--|
| 20 | HDPE | 126 | 32 |
| 13 | LLDPE | 105 | 11 |
| 17 | LLDPE | 95 | 9.2 |
| 25 | LLDPE | 98 | 9.3 |
| 39 | RCP | 120 | 5.0 |
| 36 | PP | 148 | 10.7 |
| 14 | LLDPE | 87 | 10.1 |
| 44 | LLDPE | 85 | 8.8 |
| 16 | LLDPE | 105 | 3.9 |
| 37 | RCP | 120 | 8.5 |

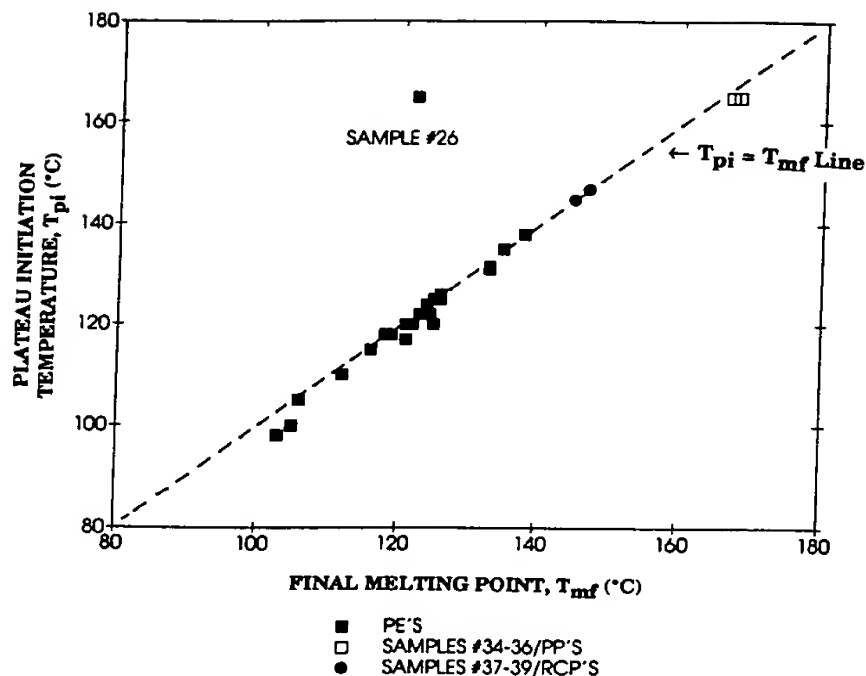


Figure 8 Plateau initiation temperature, T_{pi} , vs. final melting point, T_{mf} , for polyethylenes.

As noted in Ref. 1, seal strength is defined to be the maximum value of the force/width vs. elongation curve of the test piece. In our study, failure in the plateau region occurred by the following sequence

of events: (1) the film yielded at a point close to the seal edge, (2) the yielded region propagated along the legs of the test piece until it reached the edge of the seal, i.e., at the point where the two pieces of

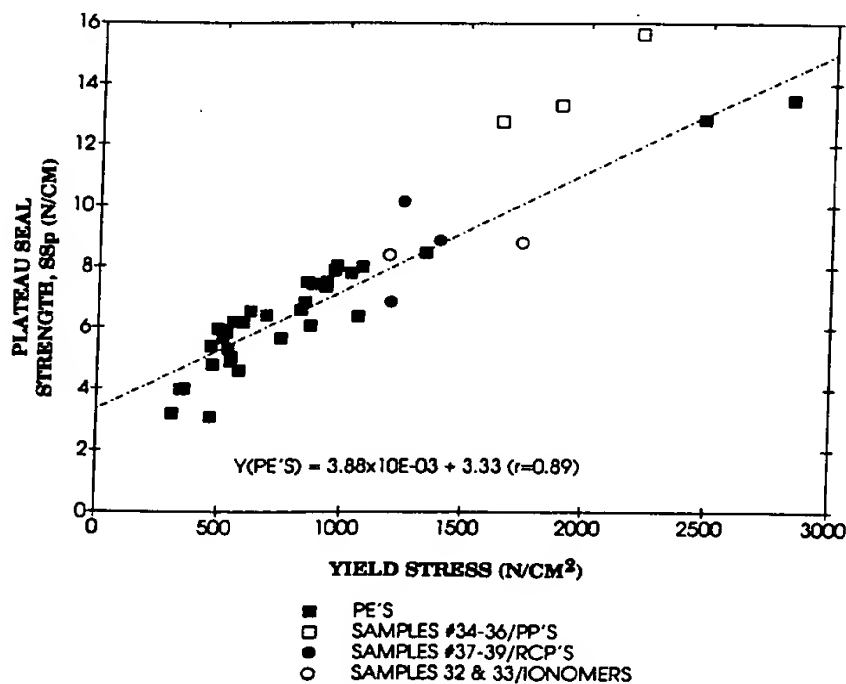


Figure 9 Plateau seal strength, SS_p , vs. yield stress, σ_y , of polyolefins.

film joined, and (3) the leg of the test piece tore off at the edge of the seal (tearing failure, in the case of polyolefins) or the film interface debonded (peeling failure, in the case of ionomers). Seal strength equals σ_y if no strain hardening occurs during the test. If a modest degree of strain hardening occurs, then seal strength modestly exceeds σ_y , and if extensive strain hardening occurred, then seal strength could conceivably approach σ_b . The close correlation between the seal strength and σ_y indicates that little strain hardening occurs during the seal test for these samples.

Yield stress of polyethylenes correlates closely with the fraction of the amorphous phase of such polymers,¹⁰ so seal strength in the plateau region of polyethylenes should also correlate with the fraction of amorphous phase at the seal test temperature, i.e., 20°C. Figure 10 is a plot of SS_p vs. $f_a(20)$ for polyethylenes and ionomers derived from poly(ethylene-co-acrylic acid). The .7 correlation coefficient of SS_p and f_a is not high, partly because the precision of measuring f_a by DSC is not high, ca. 3% (absolute). As shown in the figure, ionomers have a higher plateau seal strength than that of polyethylenes having a comparable amorphous content. This is attributed to the domain structure of ionomers,¹² which increases their yield stress to higher levels than that of polyethylenes having the same fraction of the amorphous phase.^{12,13}

Plateau Final Temperature

Factors that affect the plateau final temperature, T_{pf} , were not extensively examined because of poor precision in defining this temperature and because practical sealing operations are usually conducted at much lower temperatures.

Anomalous Sealing Behavior for Sample 26

As noted above, the heat sealing behavior of Sample 26, an LDPE made by the free-radical-initiated polymerization of ethylene at high pressures, is anomalous. In contrast to all other polymers examined, the initial seal temperature and the plateau seal temperature of this sample, 145°C and 165°C, respectively, are far above the final melting point of the polymer: 122°C. Contamination of a polymer with another incompatible polymer can cause large deviations from the correlations presented in this report, but no contaminants were detected in this sample.

Polyethylenes made by free-radical processes contain long-chain branches, and it might be proposed that extensive long-chain branching and/or very high molecular weight might be the cause of the anomalous heat-sealing behavior of LD142. The weight-average molecular weight of Sample 26, i.e., 460,000, is indeed substantially greater than that of

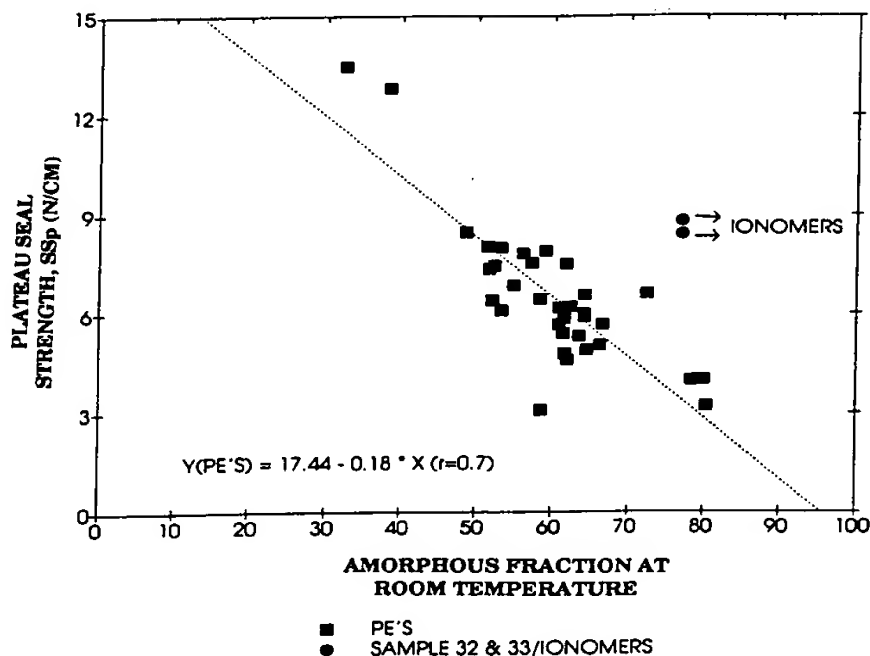


Figure 10 Plateau seal strength, SS_p , vs. fraction of amorphous phase at room temperature, $f_a(20)$, for polyethylenes and ionomers.

any other polymer included in this work. We speculatively propose that this polymer has extensive long-chain branching and high molecular weight and that these factors inhibit wetting and/or the formation of entanglements in the interface.

Comparison of Heat-seal Properties of Polyethylenes and Ionomers

In practical heat-sealing operations, it is frequently desirable to use a film that gives a high plateau seal strength at a low plateau initial temperature. However, as illustrated schematically in Figure 11(A), this combination of properties is difficult to achieve with nonionomeric polyethylenes. HDPE, for example, has a high plateau seal strength but it has a high plateau initial temperature, T_{pi} . T_{pi} can be reduced by introducing a comonomer to reduce the final melting point of the polymer. However, introducing a comonomer such as butene or acrylic acid causes an increase in the fraction of the amorphous phase at room temperature, a decrease in yield stress, and a consequent decrease in the magnitude of the plateau seal strength.

An ionomer and its precursor, e.g., poly(ethylene-co-acrylic acid) have very similar melting distri-

butions,¹¹ so the seal initiation temperature and the plateau initiation temperature for these two materials are similar, as illustrated schematically in Figure 11(B). However, the yield stress of an ionomer is substantially greater than that of its acidic precursor¹³, and the ionomer therefore has a substantially greater plateau seal strength than that of its precursor. Ionomers therefore provide the low-heat sealing temperatures characteristic of ethylene copolymers having high comonomer content while maintaining higher levels of plateau seal strength.

CONCLUSIONS

Many features of the apparent seal strength vs. platen temperature curve for semicrystalline polyolefins are determined largely by the melting distribution of the polymer and the yield strength of the polymer. As illustrated in the summary (Figure 12),

1. The seal initiation temperature, T_{si} , for polyethylenes occurs when the fraction of the amorphous phase at the sealing temperature increases to ca. 77%. Seal initiation for other

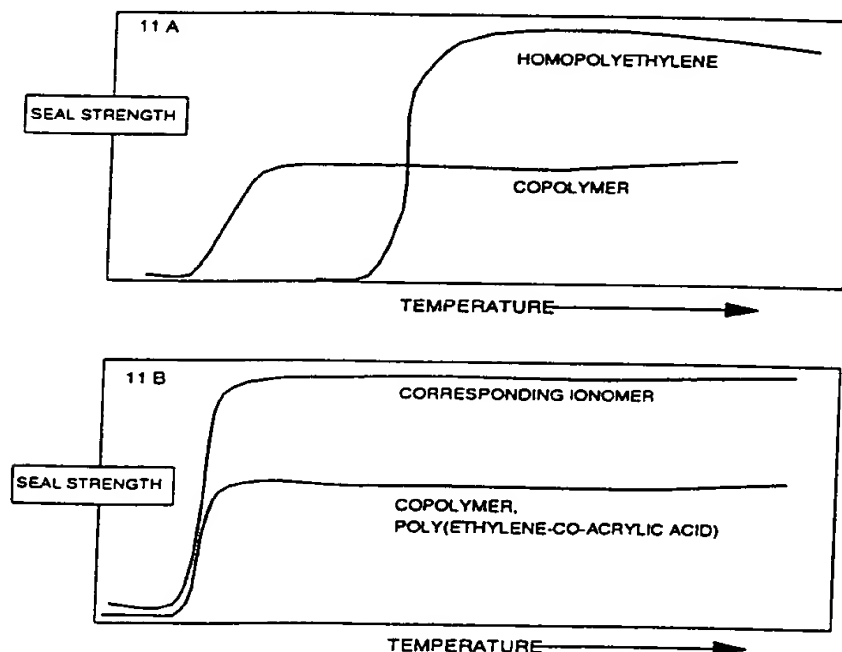


Figure 11 Schematic illustration of lowering of sealing temperature of polyethylene by introducing comonomer, with attendant decrease in seal strength (A); schematic comparison of heat sealing curves of a poly(ethylene-co-acrylic acid) and ionomer showing similarity of seal initiation and plateau initiation temperatures of the two polymers but higher seal strength of the ionomer.

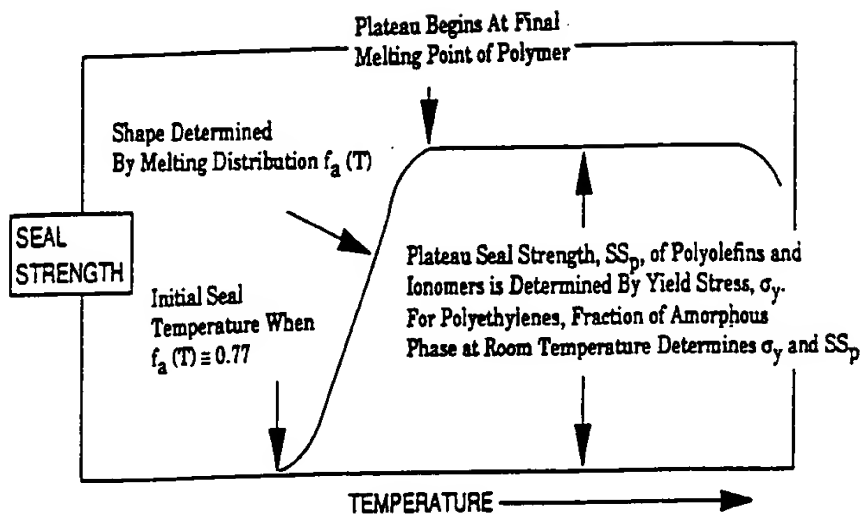


Figure 12 Summary of effect of melting distribution on heat sealing curve of polyolefins and ionomers.

polyolefins does not adhere closely to this constant f_a criterion. The question of whether a constant modulus criterion applies at the initial seal temperature requires further investigation.

2. The fraction of the amorphous phase at the sealing temperature strongly affects the shape of the sealing curve in the transition zone between the initial seal temperature and the initial plateau temperature. To a rough approximation, plots of seal strength vs. the fraction of the amorphous phase at the sealing temperature for various polyethylenes superimpose.
3. The initial plateau temperature corresponds closely to the final melting point of the polymer film for all polyolefins and ionomers examined.
4. The magnitude of the plateau seal strength is determined largely by the yield stress of the polymer film and not by tensile stress. The yield stress of polyethylenes is a function of the fraction of the amorphous phase, so the plateau seal strength of polyethylenes also correlates with the fraction of the amorphous phase at room temperature. The heat-seal curve of polyethylenes can therefore be predicted with useful accuracy from the DSC thermogram of the polymer.
5. Our results explain why ionomers are desirable heat-sealing polymers. An ionomer has a melting distribution similar to that of its acidic precursor, but it has a higher yield

stress because of the ionic domains present in an ionomer. Consequently, an ionomer has a higher plateau seal strength than that of a polyolefin if the comparison is made for polymers having similar sealing temperatures. Conversely, if the comparison is made at the same level of plateau seal strength, then the ionomer has a lower sealing temperature.

In summary, the main features of the heat-sealing curve for polyethylenes can be rather accurately predicted from a DSC melting distribution of the film to be sealed. Melting distributions of semicrystalline polymers are affected by crystallization conditions, so the DSC measurement is preferably made on the film that is to be sealed. In the absence of such a film, a few milligrams of the polymer crystallized in a DSC instrument may be used, but with attendant loss in accuracy of the predicted sealing performance. For other polyolefins and ionomers, where the relationship between the fraction of the amorphous phase and yield strength is less well established than for polyethylenes, the magnitude of plateau seal strength should be estimated from the measured yield strength of the polymer film and not from the percent crystallinity of the film.

Caution should be exercised in applying the above conclusions to polymers whose compositions and molecular weights differ widely from those of the polymers used to establish the above correlations. In our treatment, we have interpreted results solely in terms of bulk properties of films, i.e., melting distribution and yield strength. Interfacial considera-

tions, such as possible partitioning of molecules between bulk and interfacial phases because of molecular weight or compositional variations, the degree of molecular contact between molecules from opposite sides of the interface, the state of entanglement of molecules in the interfacial zone, etc., have been neglected. A more accurate treatment of heat-sealing performance must address such matters.

We are grateful to Keith Jolibois, Becky Cornett, and Beverly Poole for experimental assistance and to Wilfried van Craeynest and Jim Farley for many helpful discussions.

REFERENCES

1. M. G. Dodin, *J. Adhes.* **12**(2), 99 (1981).
2. M. G. Dodin, *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces II*, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York 198) pp. 717-736.
3. H. W. Theller, *J. Plast. Film Sheet.*, **5**, 66 (1989).
4. V. K. Stokes, *Polym. Sci. Eng.*, **29**(19), 1310 (1989).
5. P. Meka and F. C. Stehling, *J. Appl. Polym. Sci.*, to appear.
6. M. D. Ellul and A. N. Gent, *J. Polym. Sci.: Polymer Phys. Ed.*, **22**, 1953 (1984).
7. L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers*, McGraw-Hill, New York, 1964, p. 119.
8. D. R. Gee and T. P. Melia, *Makromol. Chem.* **132**, 195 (1970).
9. R. Chiang and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2057 (1961).
10. A. J. Peacock and L. Mandelkern, *J. Polymer Sci.: Part B Polym. Phys.*, **28**, 1917 (1990).
11. C. A. Dahlquist, *Adhesion: Fundamentals and Practice*, Maclaren, London, 1966.
12. W. J. McKnight, W. P. Taggart, and L. McKenna, *J. Polym. Sci. Symp.* **46**, 83 (1974).
13. R. W. Rees, U.S. Pat. 3,264,272 (1966).

Received March 4, 1993

Accepted June 18, 1993